

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10152639  
PUBLICATION DATE : 09-06-98

APPLICATION DATE : 25-11-96  
APPLICATION NUMBER : 08313287

APPLICANT : TOYO INK MFG CO LTD;

INVENTOR : HASHIMOTO YOICHI;

INT.CL. : C09D 11/10

TITLE : WATER-BASE PRINTING INK

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a water-base printing ink which exhibits an excellent printability, printing effects, and laminating capability when used for printing a surface-treated plastic film by incorporating a water-base polyurethane resin and a specific aminated polyacrylamide into the same.

SOLUTION: The aminated polyacrylamide is pref. copolymer of acrylamide and acrylic acid hydrazide, pref. has a content of hydrazide-derived units of 10-80mol%, and pref. has a wt. average mol.wt. of 1,000-2,500,000. The water- base polyurethane resin pref. has a number average mol.wt. of 1,000-20,000. The wt. ratio (solid basis) of the resin to the polyacrylamide is pref. (100:0.01)-(100:50).

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-152639

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月9日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

C 0 9 D 11/10

識別記号

F I

C 0 9 D 11/10

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-313287

(22) 出願日 平成8年(1996)11月25日

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者 大橋 正人

東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋イン  
キ製造株式会社内

(72) 発明者 安田 秀樹

東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋イン  
キ製造株式会社内

(72) 発明者 橋本 陽一

東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋イン  
キ製造株式会社内

(54) 【発明の名称】 水性印刷インキ

(57) 【要約】

【課題】印刷適性、印刷効果およびラミネート加工適性に優れた水性印刷インキの提供。

【解決手段】水性ポリウレタン樹脂およびアミノ化ポリ  
アクリルアミドを含む水性印刷インキ。

(2)

特開平10-152639

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】水性ポリウレタン樹脂およびアミノ化ポリアクリルアミドを含む水性印刷インキ。

【請求項2】アミノ化ポリアクリルアミドがアクリル酸アミドとアクリル酸ヒドラジドとの共重合体であることを特徴とする請求項1記載の水性印刷インキ。

【請求項3】アミノ化ポリアクリルアミド中のアクリル酸ヒドラジドの割合が10～80モル%であることを特徴とする請求項2記載の水性印刷インキ。

【請求項4】アミノ化ポリアクリルアミドの重量平均分子量が1,000～2,500,000であることを特徴とする請求項1ないし3いずれか1項に記載の水性印刷インキ。

【請求項5】水性ポリウレタン樹脂の数平均分子量が1,000～20,000であることを特徴とする請求項1ないし4いずれか1項に記載の水性印刷インキ。

【請求項6】水性ポリウレタン樹脂とアミノ化ポリアクリルアミドとの固形分重量比が100:0.01～50であることを特徴とする請求項1ないし5いずれか1項に記載の水性印刷インキ。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水性印刷インキに関する。さらに詳しくは、表面処理を施されたプラスチックフィルム、特に延伸ポリプロピレン、ポリエステルフィルムにグラビアまたはフレキソ印刷され、優れたラミネート加工適性を有する水性印刷インキに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、水性印刷インキは、一般包装紙や段ボール等の紙器等の印刷に広く実用されてきている。しかしながら、軟包装材用途を中心とした非浸透性のプラスチックフィルム基材に対する印刷分野においては、一部用途を除き、水性印刷インキはほとんど実用化されていない。これは、かかる分野において、水性印刷インキの品質が溶剤型インキと比べ、十分とは言えないためである。つまり、水性印刷インキは、非浸透性のプラスチックフィルムを被印刷体とする場合、乾燥性に加えて基材への均一な濡れ及び接着更にラミネート加工に対する適用性などの諸問題が解決されておらず、実用化が極めて困難であった。

【0003】一方、プラスチックフィルムに印刷する業界においては、近年、少ロット化、品種の多様化が進んでいる。これに対応するため、各種のプラスチックフィルムに接着し、多様な用途に適用できる、いわゆる汎用インキを用いて、作業効率、経済性の向上が図られている。しかしながら、従来の水性印刷インキは、例え、表面処理延伸ポリプロピレン（OPP）フィルムに接着し、良好なラミネート強度が得られても、表面処理ポリエステル（PET）フィルムに対する強度が不十分であったり、逆に表面処理PETフィルムに対し良好な強度

が得られても、表面処理OPPフィルムに対し十分な強度が得られないという欠点があった。

【0004】更には、有機顔料を配合した場合、表面処理OPPフィルム、表面処理PETフィルムに対する接着、押し出しラミネート機によって溶融ポリエチレンを積層するラミネート加工におけるラミネート強度が得られるものでも、無機顔料（特に酸化チタン）を配合した場合、ラミネート強度が不十分であるという欠点があった。これは、水性印刷インキ中の酸化チタン量が有機顔料と比べ著しく多いため、接着性付与成分である樹脂量が少なくなるためである。

【0005】これらの欠点を解決するために、水性印刷インキ中のバインダー樹脂と反応しうる官能基を有する架橋剤を添加して塗膜性能を向上させる試みがなされている。例えば、特開平2-99537号公報には、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリオレフィン樹脂からなる群から選ばれた1種または2種以上の重合体とオキサゾリン基を有する化合物を含有することと特徴とする水性樹脂組成物が開示されている。しかし、これら反応性の架橋剤を含有するものは、経時での反応が進み、インキの安定性に問題がある。

【0006】また、特開昭61-19676号公報には、スチレン／アクリル系共重合体にロジンエステル等の粘着付与樹脂を添加する水性印刷インキが開示されているが、スチレン／アクリル系の硬い塗膜性能からは、表面処理OPPフィルムと表面処理PETフィルムの両方に対する良好な接着性を得ることは難しい。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、印刷適性、印刷効果およびラミネート加工適性に優れた水性印刷インキを提供することにある。さらに詳しくは、表面処理を施されたプラスチックフィルム、特に延伸ポリプロピレンフィルム、ポリエステルフィルムにグラビアまたはフレキソ印刷され、優れたラミネート加工適性を有する水性印刷インキを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記問題点を解決すべく鋭意検討した結果、水性ポリウレタン樹脂とアミノ化ポリアクリルアミドをバインダーとする水性印刷インキは、表面処理を施したポリプロピレンフィルム、ポリエステルフィルムのいずれにも接着し、印刷面にアンカーコート剤をコートしたのち押し出しラミネート機によって溶融ポリエチレンを積層するラミネート加工におけるラミネート強度が良好であることを見出し、本発明に至った。

【0009】すなわち、本発明は、水性ポリウレタン樹脂およびアミノ化ポリアクリルアミドを含む水性印刷インキに関する。また、本発明は、アミノ化ポリアクリルアミドがアクリル酸アミドとアクリル酸ヒドラジドとの共重合体であることを特徴とする上記水性印刷インキに

(3)

特開平10-152639

関する。また、本発明は、アミノ化ポリアクリルアミド中のアクリル酸ヒドラジドの割合が10～80モル%であることを特徴とする上記水性印刷インキに関する。

【0010】また、本発明は、アミノ化ポリアクリルアミドの重量平均分子量が1,000～2,500,000であることを特徴とする上記水性印刷インキに関する。また、本発明は、水性ポリウレタン樹脂の数平均分子量が1,000～20,000であることを特徴とする上記水性印刷インキに関する。また、本発明は、水性ポリウレタン樹脂とアミノ化ポリアクリルアミドとの固形分重量比が100:0.01～50であることを特徴とする上記水性印刷インキに関する。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明において、水性ポリウレタン樹脂は、水性媒体に溶解または分散するポリウレタン樹脂であり、カルボキシル基のようなイオン性官能基を有するポリウレタン樹脂が好適に用いられる。なお、水性媒体は、水、または水混和性有機溶剤を好ましくは5～30重量%の範囲内で含む水と水混和性有機溶剤との混合物である。水混和性有機溶剤としては、例えばエチルアルコール、イソプロピルアルコール、ノルマルプロピルアルコールなどのアルコール系有機溶剤が挙げられる。

【0012】水性ポリウレタン樹脂は、例えば、カルボキシル基のようなイオン性官能基を有するポリオール化合物とポリイソシアネート化合物と必要に応じて他のポリオール化合物とをイソシアネート過剰の条件で反応させてポリオール化合物の末端にイソシアネート基を有するプレポリマーを調整し、次いで鎖伸長剤および必要に応じて重合停止剤を反応させることにより得られる。水性ポリウレタン樹脂の数平均分子量は、1,000～20,000が好ましい。数平均分子量が1,000未満であると、十分な塗膜物性が得られない。数平均分子量が20,000を越えると、水溶液または水分散体の粘度が高くなり、十分な印刷効果が得られない。

【0013】カルボキシル基を有するポリオール化合物としては、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、2,2-ビス(ヒドロキシルメチル)プロピオン酸、2,2-ビス(ヒドロキシルメチル)ブタン酸、2,2-ビス(ヒドロキシルエチル)プロピオン酸、2,2-ビス(ヒドロキシルプロピル)プロピオン酸、ビス(ヒドロキシメチル)酢酸、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン酸、酒石酸、N,N-ジヒドロキシエチルグリシン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-カルボキシアプロピオンアミド等が挙げられる。

【0014】他のポリオール化合物としては、特に限定はなく、例えば、水、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ブタンジオール、プロパンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノールなどの

低分子量グリコール類、トリメチロールプロパン、グリセリンなどのトリオール類、ペンタエリスリトールなどのテトラオール類などの低分子量ポリオール類、ポリエーテルジオール類、ポリエステルジオール類などの高分子量ジオール、ビスフェノールAやビスフェノールFなどのビスフェノール類が挙げられる。

【0015】ポリエーテルジオール類としては、例えば、テトラヒドロフラン、あるいはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドなどのアルキレンオキシドの重合体、ブロック、ランダムまたはグラフト共重合体、ヘキサジオール、メチルヘキサジオール、ヘプタジオール、オクタジオールあるいはこれらの混合物の縮合によるポリエーテルグリコール類、ビスフェノールAやビスフェノールFにエチレンオキシド、プロピレンオキシドなどのアルキレンオキシドを付加させたグリコール類が挙げられる。

【0016】ポリエステルジオール類としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサジオール、メチル-1,5-ペンタンジオール、オクタジオール、シクロヘキサジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、ビスフェノールA、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどの飽和あるいは不飽和の低分子量グリコールと、脂肪族あるいは芳香族二塩基酸または芳香族二塩基酸エステルとから縮合反応により得られるポリエステルポリオールやε-ポリカプロラクトンなどの環状エステル化合物の開環重合により得られるポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、シリコンポリオールなどが挙げられ、これらとジイソシアネートとの反応によって得られる末端水酸基の反応生成物も用いることができる。

【0017】ポリイソシアネート化合物としては、芳香族、脂肪族および脂環族の従来公知のジイソシアネート類の1種あるいは2種以上の混合物を用いることができる。ジイソシアネート類として具体的には、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,3-フェニレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジメリールジイソシアネート、リジンジイソシアネート、水添4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、水添トリレンジイソシアネート、ダイマー酸のカルボキシル基をイソシアネート基に転化したダイマージイソシアネート、あるいはこれらとグリコール類またはジアミン類との両末端イソシアネートアダクト体が挙げられる。

【0018】ジイソシアネート類には、必要に応じてトリフェニルメタントリイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネートなどの3官能以上のポリイソ

(4)

特開平10-152639

シアネート類や、ポリイソシアネートアダクト体を混合して用いることができる。さらに、必要に応じてモノイソシアネート類を分子量調整剤として用いることができる。市販のポリイソシアネートアダクト体としては、西独バイエル社製「デスモジュールシリーズ」が挙げられる。

【0019】鎖伸長剤は、アミノ基、水酸基などのイソシアネート基と反応しうる活性水素を2個以上有する化合物であり、例えば、ジアミン化合物、ジヒドラジド化合物、グリコール類が挙げられる。ジアミン化合物としては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリエチルテトラミン、ジエチレントリアミン、イソホロンジアミン、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジアミン、ポリオキシエチレンジアミノプロピルエーテルなどが挙げられる。その他、N-2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、N-3-ヒドロキシプロピルエチレンジアミン等の水酸基を有するジアミン類およびダイマー酸のカルボキシル基をアミノ基に転化したダイマージアミン等も挙げられる。更に、グルタミン、アスパラギン、リジン、ジアミノプロピオン酸、オルニチン、ジアミノ安息香酸、ジアミノベンゼンスルホン酸等のジアミン型アミノ酸類が挙げられる。

【0020】ジヒドラジド化合物としては、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジドなどの2～18個の炭素原子を有する飽和脂肪族カルボン酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、イタコン酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジドなどのモノオレフィン性不飽和ジカルボン酸ジヒドラジド、炭酸ジヒドラジド、カルボジヒドラジド、チオカルボジヒドラジドなどが挙げられる。

【0021】グリコール類としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、オクタンジオール、1,4-ブチレンジオール、ジプロピレングリコールなどの飽和または不飽和の各種公知の低分子ジオール類およびダイマー酸のカルボキシル基を水酸基に転化したダイマージオールが挙げられる。

【0022】重合停止剤としては、ジ-n-ブチルアミンなどのジアルキルアミン類、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、

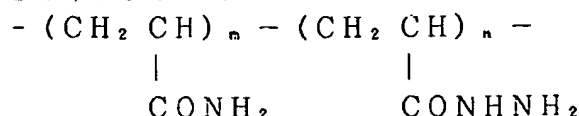
トリ(ヒドロキシメチル)アミノメタン、2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオール、N-ジ-2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、N-ジ-2-ヒドロキシエチルプロピレンジアミン、N-ジ-2-ヒドロキシプロピルエチレンジアミン等の水酸基を有するアミン類が挙げられる。更に、グリシン、アラニン、グルタミン酸、タウリン、アスパラギン酸、アミノ酪酸、バリン、アミノカプロン酸、アミノ安息香酸、アミノイソフタル酸、スルファミン酸などのモノアミン型アミノ酸類も挙げられる。

【0023】水性ポリウレタン樹脂を製造する際には、反応の均一化や粘度調整のために、イソシアネート基に対して不活性な有機溶剤中で反応を行うことが好ましい。適当な有機溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、ジオキサン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジグライム、ジメチルスロホキシド、N-メチルピロリドンなどが挙げられ、これらは単独であるいは混合して用いられる。水性ポリウレタン樹脂は、反応終了後にイオン性官能基を中和する中和剤と水を添加し、有機溶剤中で反応を行った場合には加熱操作、減圧操作により有機溶剤を水と共に共沸除去し、水溶液または水分散体としてから水性印刷インキを調製するのが一般的である。

【0024】イオン性官能基がカルボキシル基の場合は、塩基性化合物が中和剤として用いられる。塩基性化合物としては、アンモニア；モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、モノエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-アミノ-2-エチル-1-プロパノール等の有機アミン類；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機アルカリ類等が挙げられる。塩基性化合物は、1種または2種以上を組み合わせて用いられるが、乾燥後の皮膜の耐水性を向上させるためには、水溶性であり、かつ熱によって容易に解離する揮発性の高いものが好ましく、特にアンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミンが好ましい。

【0025】アミノ化ポリアクリルアミドは下記一般式で表される重合体であり、アクリル酸アミドとアクリル酸ヒドラジドを共重合させる、ポリアクリルアミドとヒドラジンを反応させる、アクリル酸アミドとアクリル酸エステルとを共重合体させたのちヒドラジン水化物と反応させる等の方法により製造される。

【化1】



【0026】アミノ化ポリアクリルアミドの重量平均分

子量は1,000～2,500,000、さらには3,

(5)

特開平10-152639

000～100, 000であることが好ましい。また、アクリル酸アミドとアクリル酸ヒドラジドを共重合させる場合のアクリル酸ヒドラジドの割合は、10～80モル%であることが好ましい。水性ポリウレタン樹脂とアミノ化ポリアクリルアミドとの固形分重量比は、100:0.01～50、さらには100:0.1～10であることが好ましい。アミノ化ポリアクリルアミドの割合が上記範囲より少ないとラミネート強度が不十分となり、多いとボイルレトルト適性や顔料分散性が低下する。

【0027】本発明の水性印刷インキは、水性ポリウレタン樹脂の水溶液または水性分散体とアミノ化ポリアクリルアミド、および水性印刷インキとしての必要な特性を付与するためにその機能を阻害しない範囲で必要に応じて、顔料などの着色剤、体質顔料、他の水性樹脂、ワックス類、消泡剤、増粘剤、硬化剤、水および水混和性有機溶剤などを混合し、アトライター、サンドミルなどの練肉機を使用して分散を行い、所定の粘度になるよう調整を行うことにより製造される。

【0028】他の水性樹脂としては、水性媒体に溶解または分散する樹脂、その中間的なハイドロゾル型樹脂、水溶性樹脂を保護コロイドとして合成されるコロイド状水性樹脂を用いることができる。具体的には、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、他の(メタ)アクリロイル基含有モノマー、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンや、マレイン酸、フマル酸等の不飽和カルボン酸またはそのエステル等から合成される(メタ)アクリル酸共重合樹脂、カルボキシル基含有石油樹脂、セルロース系樹脂、スチレンマレイン酸樹脂、シェラック、水性ポリエステル等を、単独または混合して用いることができる。

【0029】かくして得られた本発明の水性印刷インキは、印刷時に適正粘度になるまで水または水と水混和性有機溶剤の混合物を用いて希釈し、グラビア印刷または

フレキソ印刷方式でプラスチックフィルムなどに印刷される。

#### 【0030】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものでない。なお、実施例中「部」とは「重量部」を、「%」とは「重量%」をそれぞれ表わす。

【0031】(水性ポリウレタン樹脂の合成例1) 温度計、攪拌機、還流冷却管および窒素ガス導入管を備えた反応器中で窒素ガスを導入しながら、 $M_w=2000$ のポリ(3-メチル-1,5-ペンタンジペート) ジオール 130.9部、 $M_w=2000$ のポリエチレングリコール15.2部、2,2-ジメチロールプロピオン酸29.4部、イソホロンジイソシアネート97.4部をメチルエチルケトン200部中で6時間沸点反応させて末端イソシアネートプレポリマーとし、しかるのち40℃まで冷却してからアセトン 100部を加えて、末端イソシアネートプレポリマーの有機溶剤溶液を得た。次に、イソホロンジアミン26.6部およびアセトン 400部を混合したものに、得られた末端イソシアネートプレポリマーの有機溶剤溶液 572.9部を室温で徐々に添加して50℃で3時間反応させ、カルボキシル基を有するポリウレタン樹脂の有機溶剤溶液を得た。次に、28%アンモニア水13.3部および脱イオン水 900部を上記ポリウレタン樹脂の有機溶剤溶液に徐々に添加して中和し、カルボキシル基を有するポリウレタン樹脂と塩基性化合物を含む混合液を得た。得られた混合液を減圧下60℃にて脱溶剤を行うことにより、数平均分子量7700の水性ポリウレタン樹脂の水分散体(I)を得た。得られた水性分散体は固形分25%、pH6.8であった。

【0032】(水性ポリウレタン樹脂の合成例2) 下記の原料から、合成例1と同様にして、数平均分子量6500の水性ポリウレタン樹脂の水分散体(II)を得た。得られた水性分散体は固形分25%、pH6.8であった。

ポリ(3-メチル-1,5-ペンタンジペート) ジオール( $M_w=2000$ )	130.9部
ポリエチレングリコール ( $M_w=2000$ )	15.2部
2,2-ジメチロールプロピオン酸	29.4部
イソホロンジイソシアネート	97.4部
メチルエチルケトン	200 部
アセトン	100 部
アジピン酸ジヒドラジド	27.2部
アセトン	400 部
28%アンモニア水	13.3部
脱イオン水	900 部

【0033】(水性ポリウレタン樹脂の合成例3) 下記の原料から、合成例1と同様にして、数平均分子量8500

の水性ポリウレタン樹脂の水分散体(III)を得た。得られた水性分散体は固形分25%、pH6.8であった。

ポリテトラメチレンエーテルグリコール( $M_w=3000$ )	159.8部
ポリプロピレンエーテルグリコール( $M_w=2000$ )	15.0部
2,2-ジメチロールプロピオン酸	21.5部
イソホロンジイソシアネート	78.8部

(6)

特開平10-152639

メチルエチルケトン	200 部
アセトン	100 部
イソホロンジアミン	23.2部
ジブチルアミン	1.7部
アセトン	400 部
28%アンモニア水	9.7部
脱イオン水	900 部

【0034】〔実施例1〕下記の組成で常法により水性 印刷インキを作成した。

水性ポリウレタン樹脂の水性分散体(I)	69 部
アクリル酸アミドとアクリル酸ヒドラジドの共重合体 (重量平均分子量5000、アクリル酸ヒドラジドの割合50モル%)	1 部
フタロシアニン系青色顔料 (東洋インキ製造(株)製「リオノールブルーKLH」)	18 部
水	6.9部
イソプロピルアルコール	5 部
シリコーン系消泡剤	0.1部

(トーレ・シリコーン(株)製「トーレシリコーンSC5540」)

【0035】〔実施例2〕水性ポリウレタン樹脂の水性分散体(I) 69部を水性ポリウレタン樹脂の水性分散体(II) 60部に代え、アクリル酸アミドとアクリル酸ヒドラジドの共重合体を 1部から10部に代えた以外は、実施例1と同様にして水性印刷インキを作成した。

【0036】〔実施例3〕水性ポリウレタン樹脂の水性分散体(I) 69部を水性ポリウレタン樹脂の水性分散体(II) 65部に代え、アクリル酸アミドとアクリル酸ヒドラジドの共重合体 1部を重量平均分子量2500000、アクリル酸ヒドラジドの割合50モル%のアクリル酸アミドとアクリル酸ヒドラジドの共重合体 5部に代えた以外は、実施例1と同様にして水性印刷インキを作成した。

【0037】〔比較例1〕アクリル酸アミドとアクリル酸ヒドラジドの共重合体を除いた以外は、実施例1と同様にして水性印刷インキを作成した。

【0038】実施例および比較例で得られた水性印刷インキを、ザーンカップ#3(離合社製)で18秒(25℃)になるように水/イソプロピルアルコール=1/1(重量比)の混合溶剤で希釈し、コロナ処理ポリエステル(PE T)フィルム(東洋紡績(株)製「エステルE5100」、厚さ12μm)、コロナ処理ポリプロピレン(OPP)フィルム(東洋紡績(株)製「パイレンP2161」、厚さ20μm)、コロナ処理ナイロン(NY)フィルム(ユニチカ(株)製「エンブレム ON」、厚さ15μm)のコロナ処理面に、版深25μmを備えたグラビア版を用いて乾燥温度60℃、印刷速度80m/分でグラビア印刷し、接着性、押し出しラミネート強度およびボイルレトルト適性を下

記の方法で評価した。結果を表1に示す。

【0039】(1) 接着性

印刷物を1日放置後、印刷面にセロハンテープを貼り付け、これを急速に剥がしたときの印刷皮膜の状態を目視にて観察した。評価基準は次の通りである。

- 5：印刷皮膜が全くはがれなかった。
- 4：印刷皮膜の80%以上がフィルムに残った。
- 3：印刷皮膜の50～80%がフィルムに残った。
- 2：印刷皮膜の30～50%がフィルムに残った。
- 1：印刷皮膜の30%未満がフィルムに残った。

【0040】(2) 押し出しラミネート強度

プラスチックフィルム印刷物にポリエチレンイミン系のアンカーコート剤を塗布し、押し出しラミネート機によって熔融ポリエチレンを積層し、ラミネート後2日目に試料を15mm幅に切断し、T型剥離強度を測定した。

【0041】(3) ボイルレトルト適性

ナイロンフィルム印刷物にウレタン系接着剤を塗布し、ドライラミネート機によって無延伸ポリプロピレンフィルムを積層し、40℃で3日間エージング後、ラミネート物を製袋し、内容物として、水/サラダ油/ケチャップ=1/1/1の混合物を入れて密封後、ボイル適性については、100℃、30分間、レトルト適性については120℃、30分間加熱した後、ラミ浮きの有無を目視判定した。全くラミ浮きの無いものを○、全面ラミ浮きが生じたものを×とした。

【0042】

【表1】

(7)

特開平10-152639

評価項目		実施例			比較例
		1	2	3	1
接着性	PEI	5	5	5	3
	OPP	5	5	5	2
	NY	5	5	5	4
ラミネート強度 (g/15mm幅)	PEI	330	350	300	200
	OPP	80	100	60	20
	NY	>500	>500	>500	400
NYボイル適性		○	○	○	×
NYレトルト適性		○	○	○	×

【0043】

【発明の効果】本発明により、表面処理を施されたプラスチックフィルムにグラビア印刷またはフレキソ印刷さ

れ、優れたラミネート加工適性を有する水性印刷インキを提供できるようになった。